

50X1-HUM

Page Denied

Next 1 Page(s) In Document Denied

25X1

50X1-HUM

Доклады Академии Наук СССР
1950. Том LXXIII, № 2

303-305

Reports of the Academy of Science of the USSR (Chemical Series) - Section of Technical Sciences - v. 73, 1950, pp. 303-305

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

I. Dekhtyar
И. ДЕХТЯР

К ВОПРОСУ О ЖАРОПРОЧНОСТИ СПЛАВОВ

(Представлено академиком Н. Т. Гудцовым 15 II 1950)

В последнее время в литературе встречаются попытки найти физические принципы легирования жаропрочных сплавов. Так например, К. Осипов⁽¹⁾, исходя из анализа так называемых $N(E)$ -кривых для α - γ -Fe, дает объяснение большей жаропрочности γ -твердых растворов, согласующееся с опытом. Его рассуждения сводятся к следующему.

Сравнивая $N(E)$ -кривые для α - и γ -Fe, можно заметить, что в определенном интервале энергий кривая для α -Fe идет выше кривой γ -Fe. При образовании твердых растворов из переходных элементов происходит обобщение $N(E)$ -кривых, причем результирующая кривая в основном сохраняет характер исходных $N(E)$ -кривых, свойственных либо α -, либо γ -Fe, так как он определяется, главным образом, кристаллической симметрией и природой растворителя.

Если, например, сплавляемые элементы (добавка Ni к Fe) обладают решеткой, то обобщенная $N(E)$ -кривая будет мало отличаться от $N(E)$ -кривых компонент, и при пластической деформации внешние условия не произведут существенных изменений в распределении и энергии электронов; связь сохранит преимущественно металлический характер.

Если же добавить к γ -Fe хром, у которого $N(E)$ -кривая близка к кривой для γ -Fe, то при сплавлении электроны будут локализоваться преимущественно вблизи атомов растворителя, что приведет к значительному усилению связи, которая в этом случае значительно отличается от металлической.

В тесной связи с этими выводами находятся данные, полученные нами по исследованию диффузии в некоторых сплавах и данные по самодиффузии⁽²⁻⁴⁾.

Анализ этих данных (табл. 1) показывает, что с достаточной степенью точности можно считать, что энергия активации для самодиффузии E_a пропорциональна энергии связи E_{cs} , причем для металлов с координационным числом $z = 12$ этот коэффициент $k \approx 0,65$ (а для металлов с $z = 8$, $k \approx 0,85$). Расчет данных по исследованию диффузии в α -твердых растворах Cu-Zn, Ag-Cd и Ag-Zn показывает, что и в этом случае имеет место такое же соотношение между E_a и E_{cs} .

Сопоставляя данные для энергии активации при самодиффузии и энергии активации для ползучести⁽⁵⁾ при высоких температурах, замечаем, что в пределах ошибок опыта они совпадают (см. табл. 2).

На основании того что $E_a = kE_{cs}$, можно утверждать, что близкие значения энергий активации различных на первый взгляд процессов указывают не только на то, что механизмы этих процессов имеют, по видимому, одинаковый характер, но и на то, что энергию активации,

Таблица 1

Металла	E_a в ккал/г-ат	$E_{св}$ в ккал/г-ат	$k = \frac{E_a}{E_{св}}$	Металла	E_a	$E_{св}$	$k = \frac{E_a}{E_{св}}$
Pb	27,65 ⁽²⁾	47,5	0,58	Cu	51,0 ⁽³⁾	81,2	0,62
Bi	29,95 ⁽²⁾	47,8	0,63	Ag	45,6 ⁽³⁾	68,0	0,68
Zn	17,28 ⁽³⁾	27,4	0,63	Al	37,5 ⁽³⁾	55,0	0,68
Au	51,0 ⁽²⁾	92,0	0,56	γ -Fe	48,0 ⁽⁴⁾	94,0	0,51
Au	62,9 ⁽³⁾	92,0	0,68	α -Fe	78,0 ⁽⁴⁾	94,0	0,83
Cu	57,2 ⁽²⁾	81,0	0,70				

Таблица 2

Металл (сплав)	Zn	Cd	Bi	Al	Cu	Fe	α -латунь
E_a (самодиффузия) в ккал/г-ат	17,6	17,8	30,0	37,5	57,2	78,2	41,7 ⁽²⁾
E_k (для ползучести) в ккал/г-ат	16,8	15,2	20,0	37,0	56,0	90,0	42,0

получаемую для диффузии, можно считать физическим критерием жаропрочности данного сплава.

Здесь же следует отметить, что жаропрочность обуславливается рядом других факторов, пока трудно учитываемых. С другой стороны, энергию активации, получаемую из данных по исследованию диффузии, можно качественно увязать с характером хода $N(E)$ -кривых (распределения плотности состояний) для металлов (сплавов); при этом всегда следует иметь в виду, что при одинаковом числе эл/ат. и одинаковом координационном числе для сравниваемых металлов (сплавов) большому значению $N_{\max}(E)$ соответствует меньшая энергия связи, и наоборот. Это можно иллюстрировать следующими примерами.

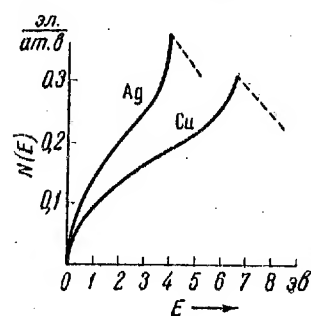


Рис. 1

На рис. 1. представлены $N(E)$ -кривые для Ag и Cu, причем оказалось, что $N_m(E)_{Cu} < N_m(E)_{Ag}$ (в пределах первой зоны Бриллюэна), а $E(Cu) > E(Ag)$. В то же время и энергия активации для самодиффузии меди больше таковой для серебра (см. табл. 1).

Опыты показали⁽⁶⁾, что при диффузии Mo в α - и γ -Fe энергии активации в обоих случаях одинаковы и равны ~ 58500 ккал/г-ат, хотя коэффициенты диффузии сильно отличаются.

Механизм диффузии одинаков и для α - и для γ -твердого раствора. Но принимая во внимание, что $k_\alpha > k_\gamma$, получаем, что при равных значениях E_a энергия связи в γ -твердом растворе больше таковой для α -твердого раствора. Это согласуется с концепцией о резонансе $N(E)$ -кривых⁽⁴⁾.

Опыты по диффузии Ni в γ -Fe⁽⁷⁾ и Cr в γ -Fe⁽⁸⁾ показали, что в первом случае $E_a = 67$ ккал/г-ат, а во втором случае $E_a = 112$ ккал/г-ат. Вблизи от высших занятых уровней плотность состояний на $N(E)$ -кривых

лища 1

$$k = \frac{E_a}{E_{св}}$$

0,62
0,68
0,68
0,51
0,83

лища 2

α-латунь

41,7⁽²⁾

42,0

интерием

ливаются
стороны,
диффу-
харак-
деления
плавов);
ду, что
наковом
мных ме-
V_{макс} (E)
и изобо-
ующими

ые для
(E)_{сп} <
риллю-
ремя и
и меди

энергии
ит, хотя

створа.
равных
вой для
зопансе

ли, что
г-ат.
-кри-

вой для γ-Fe меньше, чем для Ni; поэтому при добавке 8—9% Ni к γ-Fe плотность состояний несколько уменьшится и энергия связи γ-твердого раствора возрастет.

Учитывая, что в этом случае связи носят преимущественно металличе-ский характер и принимая $k \cong 0,65$, получаем для энергии связи сплава величину ~ 100 ккал/г-ат — большую, чем для энергии связи железа ($E_{св} = 94$ ккал/г-ат (см. табл. 1)).

Совершенно другая картина получается при диффузии хрома ($z=8$) в γ-Fe. Хром имеет $N(E)$ -кривую, близкую к таковой для α-Fe. Добавка Cr ($\sim 8\%$) к γ-Fe дает незначительный резонанс, электроны при этом мало обобщаются, что создает большую неравномерность в распреде-лении электронов, а это выразится в том, что энергия связи γ-твер-дого раствора значительно возрастает, а следовательно, возрастает и энергия активации при диффузии. Это подтверждается опытом⁽⁸⁾.

Вполне очевидно значение данных, получаемых из исследования диффузии в сплавах для выяснения механизма ползучести.

Исследование процесса самодиффузии и диффузии в сплавах⁽⁹⁾ показывает, что наиболее вероятным механизмом здесь является заме-щение диффундирующими атомами вакантных мест в решетке. Если это так, то (принимая во внимание факт приблизительного равенства энергии активации при диффузии и ползучести) при объяснении меха-низма ползучести следует учесть роль таких вакантных мест. Их ко-личество зависит от температуры.

Скорость процесса ползучести будет, очевидно, зависеть как от скорости образования вакансий, характера их распределения, так и скорости заполнения их соседними атомами. Учет этих факторов позволит выяснить механизм процесса.

Лаборатория металлофизики
Академии наук УССР
Киев

Поступило
8 XII 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. Осипов, ДАН, 60, 1535 (1948). ² Р. Бэррер, Диффузия в твердых телах, 1948. ³ W. A. Johnson, Metals Technology, T. P., 1272 (1941). ⁴ C. Birchenal and R. Mehl, Mining and Metallurgy, ноябрь, 555 (1947). ⁵ Ф. Зейтц, Физика металлов, 1947; J. Kantor, ASM Handbook (1939). ⁶ J. Ham, Trans. Am. Soc. Met., 35 331 (1945). ⁷ C. Wells and R. Mehl, Met. Technology, T. P., 1281, 1282 (1940). ⁸ С. Герци-кен, И. Дехтяр и Л. Кумок, Доповіді АН УРСР, № 2 (1949). ⁹ Я. И. Френ-кель, Введение в теорию металлов, 1948; С. Герцикен и И. Дехтяр, Доповіді АН УРСР, № 5 (1949).

50X1-HUM

#277

Reports of the Academy of Sciences of the USSR
 (New Series), v. 70, Feb. 1958 - pp. 633-635
 Доклады Академии Наук СССР
 1958. Том LXX, № 4

зклянке в тем-

тому раствору
 ем реактивного

окраска, обра-
 —30-минутного
 —краской пробы
 —ке образом.

ов или окисли-
 го же состава,
 отсутствии ни-
 гься,

Поступило
 23 VI 1949

Ephraim.

ХИМИЯ

B. G. Livshits и K. V. Popov
 Б. Г. ЛИВШИЦ и К. В. ПОПОВ

УТОЧНЕНИЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ Fe—Cr—C

(Представлено академиком Н. Т. Гудцовым 27 XI 1949)

Целью настоящего исследования было уточнение изотермического разреза диаграммы состояния системы Fe—Cr—C при температуре ниже критической. Основной результат исследования представлен на рис. 1 в виде изотермического разреза диаграммы состояния рассматриваемой системы.

Исследуя процессы, протекающие при термообработке хромистых сталей, авторы установили, что существующей диаграммой состояния системы Fe—Cr—C пользоваться практически невозможно из-за ее неточности. Современные представления о диаграмме состояния этой системы опираются в основном на четыре работы (1-4), выполненные на сплавах промышленной чистоты. Изотермический разрез при 20° по Тофауте с сотрудниками и исправления по последующим работам приведены на рис. 1. Первые исследования (1-3) выполнены на литых сплавах весьма грубой структуры. В этих случаях сплавы исследовались в состояниях, далеких от равновесия при температуре ниже критической, так как охлаждение сплавов проводилось со слишком большой скоростью. Выделение карбидных фаз производилось весьма примитивным способом — растворением в кислоте. В работах (2, 3) совершенно недостаточно использован рентгеновский анализ. Следующие исследователи (4) выполнили свою работу на кованой стали, избежав тем самым затруднений, связанных с применением литого материала. Кроме того, они применили более медленное охлаждение в районе карбидных превращений. К сожалению, выделение карбидов в этой работе производилось также растворением в кислоте. Не использовали эти авторы и всех возможностей рентгеновского анализа. Несмотря на все недостатки методики, исследователям (4) удалось получить надежные опытные данные, позволяющие утверждать, что карбиды хрома $(\text{CrFe})_7\text{C}_3$ и $(\text{CrFe})_{23}\text{C}_6$ встречаются в стали при меньшем содержании хрома, чем это следует из диаграммы состояния, предложенной Тофауте с сотрудниками. Однако эти опытные данные

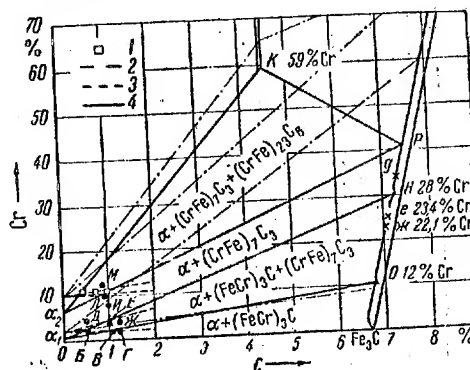


Рис. 1. Изотермический разрез диаграммы состояния системы Fe—Cr—C при температуре ниже критической. 1 — присутствие кубического карбида по Миркину и Блантеру, 2 — границы фазовых областей по Тофауте, 3 — то же по Миркину и Блантеру, 4 — то же по нашим данным

633

авторы использовали неправильно, предложенный ими разрез диаграммы состояния невозможен, что видно из продолжения до пересечения нанесенных ими линий. В настоящей работе учтены экспериментальные данные этих авторов (4).

Исследование изолированных карбидных фаз позволяет определять границы областей фазового равновесия на диаграмме состояния с гораздо большей точностью, чем качественный анализ сплава в целом. Поэтому представилось целесообразным не изготавливать большого количества сплавов с высоким содержанием углерода, в которых трудно получить однородную структуру, а ограничиться сталью, которая сравнительно легко гомогенизируется в ковном состоянии.

Состав исследованной стали приведен в табл. 1. Сталь для настоящего исследования была выплавлена в 50-килограммовой индукционной печи. Приближение к равновесию достигалось 100-часовыми выдержками при температуре 700°, а для стали с высоким содержанием хрома — особо медленным охлаждением с длительными выдержками в области 600—400°. Выделение карбидов производилось путем электрохимического растворения по методу, предложенному Н. М. Поповой (5). Выделенные карбидные осадки подвергались рентгенофазовому анализу по методу порошков с определением постоянных решетки *.

Результаты рентгенофазового и химического анализа карбидов приведены в табл. 1.

Таблица 1

№ п/п	Обознач. стали	Состав стали в %		Присутствуют карбиды ***	Содерж. Cr в карбидах в %	Постоянные решетки карбидов в Å				
		C	Cr			цементита			тригонального	
						a	b	c	a	c
1	В	1,07	1,82	ц	—	—	—	—	—	—
2	Г	1,20	1,84	ц	11,5	4,504	5,062	6,714	—	—
3	Б	0,51	1,98	ц + т	—	4,512	5,075	6,711	13,85	4,488
4	Е	1,00	3,82	ц + т	23,4	4,507	5,071	6,714	13,85	4,488
5	Ж	1,24	4,25	ц + т	20,2	4,505	5,066	6,714	13,84	4,501
6	Д	0,50	4,34	т	33,0	—	—	—	13,92	4,490
7	И	0,98	7,8	т	—	—	—	—	13,92	4,487
8	Л	0,88	10,0	т	—	—	—	—	13,93	4,495
9	М	0,80	12,4	т + к	—	—	—	—	—	—
10 *	—	0,43	11,1	к	—	—	—	—	—	—
11 *	—	0,72	11,0	т + к	—	—	—	—	—	—
12 *	—	1,00	11,0	т + к	—	—	—	—	—	—
13 **	И	—	7,8	т + к	—	—	—	—	—	—

* №№ 10, 11 и 12 представляют опытные данные И. Л. Миркина и М. Е. Блантера (4).

** № 13 представляет результат фазового анализа карбида, выделенного из обезуглероженного слоя стали И.

*** Обозначения: ц — цементит ($(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$); т — тригональный карбид $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$; к — кубический карбид $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$.

При нанесении границы областей $(\text{CrFe})_3\text{C} + (\text{CrFe})_7\text{C}_3 + \text{феррит}$ и $(\text{CrFe})_7\text{C}_3 + \text{феррит}$ возникает вопрос, действительно ли в карбидных осадках стали Д (0,50% С и 4,34% Cr) и И (0,98% С и 7,8% Cr) при приближении к равновесию при температуре ниже критической нет це-

* Содержание хрома в карбидных осадках определялось спектрографически по методу, разработанному В. Г. Корниким и И. М. Веселовской в лаборатории спектрального анализа Московского института стали специально для данного случая, за что авторы выражают им свою глубокую благодарность.

рез диаграмм-
пересечения
иментальные

т определять
гоения с го-
ва в целом
большого ко-
орых трудно
торая срав-

для настоя-
дукционной
выдержка-
м хрома —
в области
агрохимичес-
ой (5). Вы-
анализу по

бидов при-

блица 1

и А

гонального

4,488
4,488
4,501
4,490
4,487
4,495

и М. Е.
енного из
г. Fe), C₃

еррит и
бидных
Cr) при
лет це-

ески по
и спект-
лая, за

ментита. Не присутствует ли здесь цементит в такой форме и таком количестве, что обнаружить его рентгеновским анализом просто невозможно? Ответ на этот вопрос дает сравнение постоянных решетки тригонального карбида, выделенного из разнотипной стали. Исходя из общих положений учения о равновесиях в области тройного равновесия цементит — тригональный карбид — феррит, каждая из этих фаз имеет постоянный состав, а следовательно, и постоянные параметры решетки. Если обратиться к постоянной a тригонального карбида, то оказывается, что для стали Б (0,51% С и 1,98% Cr), Е (1,00% С и 3,82% Cr) и Ж (1,24% С и 4,25% Cr), несомненно относящейся к области тройного равновесия, размер этого параметра не меняется. При переходе же к стали Д (0,50% С и 4,34% Cr) величина a тригонального карбида резко возрастает. Это указывает на то, что сталь Д лежит уже вне области тройного равновесия феррит — цементит — тригональный карбид.

Наименьшее содержание хрома в карбидном осадке в случае несомненного присутствия только тригонального карбида, наблюдавшееся в настоящей работе, составляет 33%. Наибольшее содержание хрома в карбидном осадке в случае несомненного присутствия смеси тригонального карбида и цементита было 23,4%. Эти две цифры определяют положение предела растворимости железа в тригональном карбиде, который должен находиться между ними. Условно нами принято, что этот предел находится при 28% Cr (точка И на рис. 1).

Точка О — предел растворения хрома в цементите — нанесена при 12% Cr потому, что более высокого содержания хрома в карбидном осадке в случае несомненного присутствия только цементита наблюдать не удалось. Положение точки a_1 , выражающей состав феррита, находящегося в равновесии с цементитом и тригональным карбидом, определялось пересечением прямых (на рис. 1 не приведены) Ес и Жж, соединяющих точки состава сталей Е и Ж с точками состава соответствующих карбидных осадков.

Треугольник области равновесия феррит — тригональный карбид — кубический карбид определен в настоящей работе менее точно, так как для его построения не был применен количественный анализ изолированных карбидов. Граница, отделяющая эту область от двухфазной области феррит — тригональный карбид, построена на рис. 1 таким образом, что сталь И (0,98% С и 7,8% Cr) и Л (0,88% С и 10,0% Cr) лежит в двухфазной области феррит — тригональный карбид, а сталь М (0,80% С и 12,4% Cr) — в трехфазной области феррит — тригональный карбид — кубический карбид. Учтено, что по опытным данным предыдущих исследований (табл. 1, №№ 10, 11, 12) кубический карбид встречается в стали с 11% Cr по крайней мере до содержания С в 1,0%.

Область трехфазного равновесия феррит — тригональный карбид — кубический карбид своим железным углом опускается до содержаний хрома несколько ниже 7,8%, так как в сильно обезуглероженном слое стали И (7,8% Cr) был обнаружен кубический карбид.

Положение точки Р на рис. 1 получено экстраполяцией этой границы. Точка К — предел растворимости железа в кубическом карбиде — нанесена по непосредственным экспериментальным данным Тофауте с сотрудниками (3), не использованным самими авторами при построении диаграммы состояния.

Поступило
27 XI 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Westgren, G. Phragmen, Tr. Negresco, Jernkont. Ann., 111, 513 (1927). ² W. Tofaute, A. Sponheuer u. H. Bennek, Arch. f. Eisenhüttenwes., 8 (1934—35). ³ W. Tofaute, C. Küttner u. A. Büttlinghaus, ibid., 9, No 12 (1935—36). ⁴ И. Л. Миркин и М. Е. Блаутер, Металлург, № 8 (1940). ⁵ Н. М. Попова, Зав. лабор., № 10 (1945).

50X1-HUM

Page Denied

Next 1 Page(s) In Document Denied